

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40201

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

Z
B

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-207301

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 島山 順一

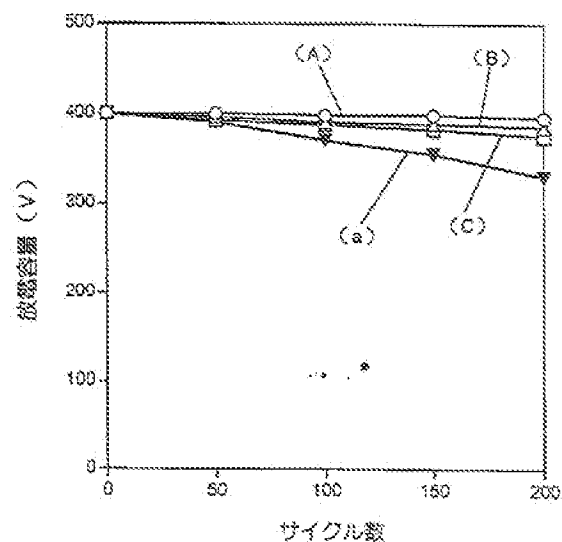
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン電池においては、正極または負極に充放電によって体積の膨張および収縮を繰り返す活物質、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の層状化合物、または LiMn_2O_4 等のスピネル化合物の正極活物質、カーボン、グラファイト等の層状負極活物質が使用されている。そのため、充放電を繰り返すと、正極または負極と高分子電解質との界面が解離してしまうという問題点があった。

【解決手段】 正極および/または負極と、高分子電解質とが、接着剤で接着されている非水電解質電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および／または負極と、高分子電解質とが、接着剤で接着されている非水電解質電池。

【請求項2】 接着剤が、イオン導電性を有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 高分子電解質が、電解液により膨潤または湿潤する高分子であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 高分子電解質が、有孔性リチウムイオン導電性高分子であることを特徴とする請求項1、2または3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 高分子電解質と接着剤が同一材料であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池およびリチウムイオン電池は、電解質に水溶液を使用した鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などと異なり、電解質に可燃性の有機電解液を使用するため、その安全性に問題がある。従って、有機電解液の代わりに、より化学反応性に乏しい固体高分子電解質を用いることによって電池の安全性を向上させることが試みられている。また、電池形状の柔軟性、製造工程の簡易化、製造コストの削減等の目的においても固体高分子電解質の適用が試みられている。

【0003】イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルとアルカリ金属塩との錯体が多く研究されている。しかし、ポリエーテルは十分な機械的強度を保ったまま高いイオン導電性を得ることが困難であり、しかも導電率が温度に大きく影響されるために室温で十分な導電率が得られないことから、ポリエーテルを側鎖に有するくし型高分子、ポリエーテル鎖と他のモノマーの共重合体、ポリエーテルを側鎖に有するポリシロキサンまたはポリフォスファゼン、ポリエーテルの架橋体などが試みられている。

【0004】さらに、高分子に電解液を含浸させることによってゲル状の固体電解質を製作し、リチウム系電池に適用することも試みられている。このゲル状の固体電解質において使用されている高分子には、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル等がある。また、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン等のラテックスの乾燥によって高分子膜を製作し、これに電解液を含浸させることによってリチウムイオン導電性高分子膜を製作することも試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオン電池においては、正極または負極に充放電によって体積の膨張および収縮を繰り返す活物質、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の層状化合物、または LiMn_2O_4 等のスピネル化合物の正極活物質、カーボン、グラファイト等の層状負極活物質が使用されている。そのため、充放電を繰り返すと、正極または負極と高分子電解質との界面が解離してしまうという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、正極および／または負極と、高分子電解質とが、接着剤で接着されていることを備えたことを特徴とし、充放電を繰り返しても、正極または負極と高分子電解質との界面の接触を維持し、高率での充放電が良好な非水電解質電池を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】従来の高分子電解質を利用したリチウムイオン電池では、正極または負極と高分子電解質が接着されていないため、充放電を繰り返すと、正極または負極の体積の膨張および収縮に高分子電解質が追従できず、充放電性能が著しく低下するという欠点があった。本発明による電池は、高分子電解質が接着剤によって正極または負極と接着されているため、電極の体積の膨張および収縮に追従することが可能となり、従来の高分子電解質リチウムイオン電池よりもサイクル特性が向上する。このとき、正極または負極と高分子電解質とを接着している接着剤が、イオン導電性を有している場合は接着剤の中もイオンの移動が可能であり、良好な充放電特性を得ることができる。さらに、正極または負極と高分子電解質とを接着している接着剤と高分子電解質が同じ材料からできている場合は、より均一なイオンの移動が可能となる。

【0008】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0009】（実施例1）コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）70wt%、アセチレンブラック6wt%、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）9wt%、 n -メチル-2-ピロリドン（NMP）15wt%を混合したものを、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後に、プレスして正極板とした。プレス後の正極板の厚さは、170 μm であった。

【0010】つぎに、グラファイト76wt%、PVdF9wt%、NMP15wt%を混合したものを、厚さ14 μm の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスして負極板とした。プレス後の負極の

厚さは190 μ mであった。

【0011】また、高分子電解質膜は、つぎのように製作した。平均分子量60,000のPVdF粉末12gを88gのNMPに溶解した。この溶液を水中に浸漬することによってNMPを洗い流し、多孔度60%、厚さ25 μ mの微孔性PVdF膜とした。この膜を、後述するように、電解液によって膨潤させることにより、高分子電解質とした。

【0012】以上のように準備した正極板と負極板上にそれぞれ、接着剤としてエチレン酢酸ビニル共重合体を塗布し、その間に微孔性PVdF膜を介在させてホットメルトさせた後巻回し、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmの角型のステンレスケース中に挿入した。この電池の内部に、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比率1：1で混合し、1mol/lのLiPF₆を溶解させた電解液を真空注液によって加え、微孔性PVdF膜を電解液によって膨潤させることにより、高分子電解質とした。このようにして、公称容量400mAhの、本発明による電池（A）を製作した。

【0013】（実施例2）実施例2として、接着剤としてポリエチレンオキシドを使用したこと以外は上記実施例1と同一構成である公称容量400mAhの、本発明による電池（B）を製作した。

【0014】（実施例3）実施例3として、接着剤としてPVdFを使用したこと以外は上記実施例1と同一構成である公称容量400mAhの、本発明による電池（C）を製作した。

【0015】（比較例1）比較例1として、接着剤を使用せず、正極板と負極板の間に微孔性PVdF膜を介在させてホットメルトすることなしに巻回したこと以外は上記実施例1と同一構成である、公称容量が400mAhの、従来から公知の電池（a）を製作した。

【0016】これらの電池（A）、（B）、（C）および（a）を用いて、25℃において、1CAの電流で4.1Vまで充電し、続いて4.1Vの定電圧で3時間充電した後、1CAの電流で2.75Vまで放電した。

【0017】図1は、これら電池を用いて、上記条件で充放電をおこなったときの放電曲線を示す図である。図から、本発明による電池（A）、（B）および（C）は、従来から公知の電池（a）よりも、優れた放電特性を示していることが理解される。特に、高分子電解質と接着剤が同じ材料からできている電池（C）においては、イオンの拡散が均一におこなわれているため、もっとも良好な放電特性が得られた。

【0018】また、図2は、図1と同じ条件で充放電を繰り返したときの放電容量の推移を比較したものである。図から、本発明による電池（A）、（B）および（C）は、従来から公知の電池（a）と比べて、優れたサイクル特性を示すことが理解される。

【0019】前記実施例では、微孔性ポリマー膜を製作する方法として、ポリマーをNMPに溶解した溶液を水中に浸漬することによってNMPを除去しているが、ポリマーを溶解する溶媒はNMPに限定されるものではなく、ポリマーを溶解するものであればよい。また、ポリマーを溶解した溶液を浸漬する液体は水に限定されるものではなく、ポリマーを溶解することができなくて、かつポリマーを溶解する溶媒と相溶性があるものであればよい。このような組み合わせのポリマー、ポリマーを溶解する溶媒、およびポリマーを溶解した溶液を浸漬する液体とを使用してポリマー溶液から溶媒を除去した場合には、除去された溶媒が存在していた部分が孔となって微孔性ポリマー膜を製作することができる。

【0020】有孔性ポリマー電解質の製作のための有孔性ポリマーの製法としては、上記の方法以外に、延伸法、微粒子を加えたポリマーから微粒子を除去する方法、高温のポリマー溶液を冷却することによってポリマーを固化させ液を除去する方法、無孔性のポリマー膜を製作した後にステンレスの細針を用いて物理的に貫通孔あける方法を試みた。これらのうちで、ステンレスの細針を用いる方法によって製作した電池は湿式法を用いた場合と同様に優れた充放電特性を示したが、それ以外の方法においては十分な多孔度が得られなかった。

【0021】また、有孔性ポリマー電解質に使用する高分子は、上記のPVdF以外にもポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレンおよびポリイソブレンを用いて有孔性ポリマー電解質およびそれを使用した電池の製作を試みたが、そのうちPVdF、PVCおよびPANを用いた場合がとくに優れていた。

【0022】前記実施例では、電解液により膨潤または湿潤する高分子としてポリフッ化ビニリデンを使用しているが、これに限定されるものではなく、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記ポリマーを構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0023】また、前記実施例においては、高分子中に含有させる電解液として、ECとDECとの混合溶液を用いているが、これに限定されるものではなく、エチレ

ンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【0024】さらに、前記実施例においては、電解液に含有させるリチウム塩として LiPF_6 を使用しているが、その他に、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0025】さらに、前記実施例においては、正極活物質として LiCoO_2 を使用したが、これに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0026】さらに、前記実施例においては、負極活物質としてグラファイトを使用しているが、その他に、A

l、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 等の遷移金属複合酸化物、 WO_2 、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0027】さらに、前記実施例においては、接着剤としてEVA、ポリエチレンオキシドおよびPVdFを使用しているが、その他に、反応性アクリル系樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を用いてもよい。

【0028】本発明においては、正極および負極と電解質の界面の一部または全体を有孔性リチウムイオン導電性ポリマーで覆うことによって、高電圧電池であるために問題となる正極および負極による有機電解液の酸化および還元を減少させることができ、充放電特性を改善することができた。この場合においても、リチウムイオン導電性ポリマーが有孔性であるが故に、高率での充放電が可能となった。

【0029】

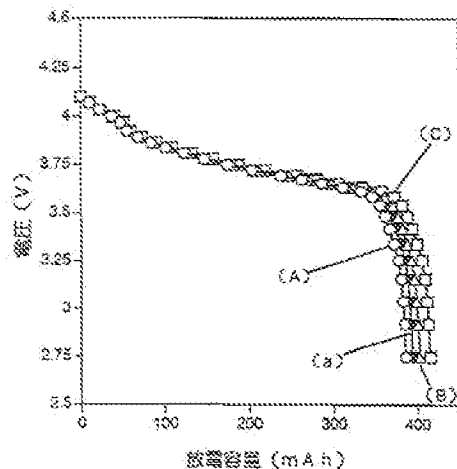
【発明の効果】以上述べたように、本発明による電池においては、正極および/または負極と、高分子電解質とが、接着剤で接着されていることにより、充放電を繰り返しても、正極または負極と高分子電解質との界面の接触を維持し、高率での充放電が良好非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

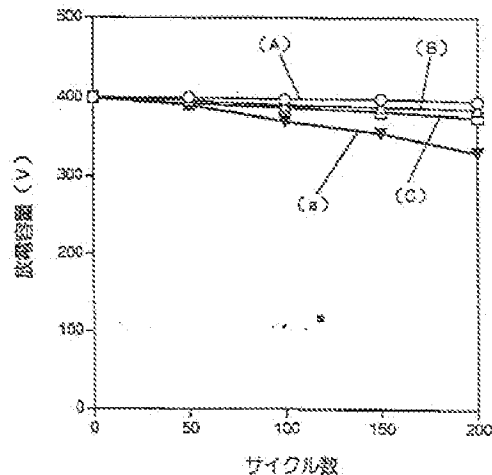
【図1】本発明による電池(A)、(B)、(C)および比較例1の電池(a)の放電特性を示す図

【図2】本発明による電池(A)、(B)、(C)および比較例1の電池(a)のサイクル特性を示す図

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040201

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int. Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 09-207301 (71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY
CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1997 (72)Inventor : TORIYAMA JUNICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which maintains contact with an interface between a positive and/or negative electrode and a polymer electrolyte and is good in charging and discharging at a high rate by adhering the positive and/or negative electrode to the polymer electrolyte with an adhesive.

SOLUTION: Since a polymer electrolyte is adhered to a positive and/or negative electrode by an adhesive in a lithium battery, the electrolyte can follow expansion and shrinkage of electrode volume, and its cycle characteristic is improved compared to a conventional one. In this case, if the adhesive connecting the positive and/or negative electrode to the polymer electrolyte has ion conductivity, ions can move in the adhesive and good charging and discharging electrolyte is obtained. Furthermore, if this adhesive and the polymer electrolyte are made of a same material, ions can move more uniformly. A polymer which swells or expands through electrolyte, e.g. polyvinyliden fluoride is preferable for the polymer electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2004

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of withdrawal]

application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for 10. 03. 2006
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell which the positive electrode and/or the negative electrode, and the polyelectrolyte have pasted up with adhesives.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 by which adhesives are characterized by having ion conductivity.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 to which a polyelectrolyte is characterized by being swelling or the macromolecule which carries out humidity with the electrolytic solution.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1, 2, or 3 by which a polyelectrolyte is characterized by being a porosity lithium ion conductive polymer.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by a polyelectrolyte and adhesives being the same ingredients.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that a lithium cell and a lithium ion battery may use the inflammable organic electrolytic solution for an electrolyte unlike the lead accumulator which used the water solution for the electrolyte, a nickel-cadmium battery, a nickel hydride battery, etc., a problem is in the safety. Therefore, to raise the safety of a cell by using a solid-state polyelectrolyte more lacking in chemical reactivity instead of the organic electrolytic solution is tried. Moreover, application of a solid-state polyelectrolyte is tried also in the objects, such as the flexibility of a cell configuration, simplification of a production process, and a cutback of a manufacturing cost.

[0003] As an ion conductivity giant molecule, many complexes of polyethers, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, and an alkali-metal salt are studied. However, a polyether is difficult to acquire high ion conductivity, with sufficient mechanical strength maintained, and since conductivity is moreover greatly influenced by temperature and conductivity sufficient at a room temperature is not obtained, the polysiloxane or poly FOSUFAZEN which has the comb mold macromolecule and polyether chain which have a polyether in a side chain, the copolymer of other monomers, and a polyether in a side chain, the bridge formation object of a polyether, etc. are tried.

[0004] Furthermore, by carrying out impregnation of the electrolytic solution to a giant molecule, a gel solid electrolyte is manufactured and to apply to a lithium system cell is also tried. There are a polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, a polyvinyl chloride, etc. in the giant molecule currently used in this gel solid electrolyte. Moreover, to manufacture a poly membrane by desiccation of latexes, such as nitrile rubber, styrene butadiene rubber, polybutadiene, and a polyvinyl pyrrolidone, and to manufacture a lithium ion conductivity poly membrane by carrying out impregnation of the electrolytic solution to this is also tried.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the active material 2 which repeats expansion and contraction of the volume by charge and discharge to a positive electrode or a negative electrode in a lithium ion battery, for example, LiCoO_2 , and LiNiO_2 etc. -- a stratified compound or LiMn_2O_4 etc. -- stratified negative-electrode active materials, such as positive active material of a spinel compound, carbon, and graphite, are used.

Therefore, when charge and discharge were repeated, there was a trouble that the interface of a positive electrode or a negative electrode, and a polyelectrolyte will dissociate.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of the above-mentioned trouble, even if a positive electrode and/or a negative electrode, and a polyelectrolyte are characterized by having having pasted up with adhesives and repeat charge and discharge, contact of the interface of a positive electrode or a negative electrode, and a polyelectrolyte is maintained, and the charge and discharge in high rate offer a good nonaqueous electrolyte cell.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In the lithium ion battery using the conventional polyelectrolyte, since the positive electrode or the negative electrode, and the polyelectrolyte had not pasted up, when charge and discharge were repeated, a polyelectrolyte could not be followed in footsteps of contraction [expansion and contraction] of the volume of a positive electrode or a negative electrode, but there was a fault that charge/discharge capability ability fell remarkably. Since the polyelectrolyte has pasted up with the positive electrode or the negative electrode with adhesives, the cell by this invention becomes possible [following in footsteps of contraction / expansion and contraction / of the volume of an electrode], and its cycle property improves rather than the conventional polyelectrolyte lithium ion battery. At this time, when the adhesives on which the positive electrode or the negative electrode, and the polyelectrolyte are pasted up have ion conductivity, migration of ion is possible also for the inside of adhesives, and a good charge-and-discharge property can be acquired. Furthermore, when the adhesives and the polyelectrolyte on which the positive electrode or the negative electrode, and the polyelectrolyte are pasted up are made of the same ingredient, it becomes movable [more uniform ion].

[0008]

[Example] Hereafter, this invention is explained using a suitable example.

[0009] (Example 1) Acetylene black 6wt%, polyvinylidene fluoride (PVdF) 9wt%, what mixed n-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 15wt% was applied on aluminium foil with a thickness of 20 micrometers, was dried at 150 degrees C, and NMP was evaporated cobalt acid lithium (LiCoO₂) 70wt%. After carrying out the above actuation to both sides of aluminium foil, it pressed and considered as the positive-electrode plate. The thickness

of the positive-electrode plate after a press was 170 micrometers.

[0010] Next, graphite 76wt%, PVdF9wt%, what mixed NMP15wt% was applied on copper foil with a thickness of 14 micrometers, was dried at 150 degrees C, and NMP was evaporated. After performing the above actuation to both sides of copper foil, it pressed and considered as the negative-electrode plate. The thickness of the negative electrode after a press was 190 micrometers.

[0011] Moreover, the polyelectrolyte layer was manufactured as follows. 12g of PVdF powder of average molecular weight 60,000 was dissolved in 88g NMP. By immersing this solution underwater, NMP was flushed and it considered as the microporous PVdF film with a% [of porosity] of 60, and a thickness of 25 micrometers. This film was used as the polyelectrolyte by making it swell with the electrolytic solution so that it might mention later.

[0012] After having applied the ethylene-vinylacetate copolymer as adhesives, respectively, making the microporous PVdF film intervene between them and carrying out hot melt on the positive-electrode plate prepared as mentioned above and a negative-electrode plate, it inserted into the stainless case with winding, height of 47.0mm, a width of face [of 22.2mm], and a thickness of 6.4mm of a square shape. Inside this cell, ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) are mixed at the rate 1:1 of a volume ratio, and it is LiPF₆ of 1 mol/l. It considered as the polyelectrolyte by adding the electrolytic solution in which it was made to dissolve by vacuum clysis, and making the microporous PVdF film swell with the electrolytic solution. Thus, the cell (A) by this invention of nominal capacity 400mAh was manufactured.

[0013] (Example 2) As an example 2, the cell (B) by this invention of nominal capacity 400mAh which is the same configuration as the above-mentioned example 1 was manufactured except having used polyethylene oxide as adhesives.

[0014] (Example 3) As an example 3, the cell (C) by this invention of nominal capacity 400mAh which is the same configuration as the above-mentioned example 1 was manufactured except having used PVdF as adhesives.

[0015] (Example 1 of a comparison) The nominal capacity which is the same configuration as the above-mentioned example 1 manufactured the well-known cell (a) from the former of 400mAh(s) except having wound without having not used adhesives, but having made the microporous PVdF film intervene between a positive-electrode plate and a negative-electrode plate as an example 1 of a comparison, and carrying out hot melt.

[0016] After charging and charging by the constant voltage of 4.1V continuously to 4.1V with the current of 1CA in 25 degrees C for 3 hours using these cells (A), (B), (C), and (a), it discharged to 2.75V with the current of 1CA.

[0017] Drawing 1 is drawing showing the discharge curve when performing charge and discharge on the above-mentioned conditions using these cells. From drawing, it is understood that the discharge property in which the cell (A) by this invention, (B), and (C) excelled the cell (a) well-known from the former is shown. In the cell (C) a polyelectrolyte and whose adhesives are especially made of the same ingredient, since diffusion of ion was carried out to homogeneity, the best discharge property was acquired.

[0018] Moreover, drawing 2 compares transition of the discharge capacity when repeating charge and discharge on the same conditions as drawing 1. From drawing, it is understood that the cell (A) by this invention, (B), and (C) show the cycle property which was excellent compared with the well-known cell (a) from the former.

[0019] Although NMP is removed in said example by immersing underwater the solution which dissolved the polymer in NMP as an approach of manufacturing the microporous polymer film, the solvent which dissolves a polymer is not limited to NMP and should just dissolve a polymer. Moreover, the liquid immersed in the solution which dissolved the polymer should just have the solvent and compatibility which are not limited to water, and cannot dissolve a polymer and dissolve a polymer. When a solvent is removed from a polymer solution using the liquid immersed in the solvent which dissolves the polymer of such a combination, and a polymer, and the solution which dissolved the polymer, the part in which the removed solvent existed serves as a hole, and can manufacture the microporous polymer film.

[0020] As a method of manufacturing the porosity polymer for a fabrication of a porosity polymer electrolyte, in addition to the above-mentioned approach, after manufacturing the extending method, the method of removing a particle from the polymer which added the particle, the method of solidifying a polymer by cooling a hot polymer solution, and removing liquid, and the imperforation polymer film, penetration perforation ***** was physically tried using the stainless thin needle. Among these, although the cell manufactured by the approach using a stainless thin needle showed the charge-and-discharge property which was excellent like the case where a wet method is used, sufficient porosity was not obtained in the other approach.

[0021] Moreover, the macromolecule used for a porosity polymer

electrolyte Besides above PVdF, a polyvinyl chloride (PVC), a polyacrylonitrile (PAN), Polyethylene oxide, polypropylene oxide, polymethylmethacrylate, Polymethyl acrylate, polyvinyl alcohol, the poly methacrylonitrile, Although the fabrication of the cell which used a porosity polymer electrolyte and it using polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polybutadiene, polystyrene, and polyisoprene was tried Among those, especially the case where PVDF, and PVC and PAN are used was excellent.

[0022] Although polyvinylidene fluoride is used with the electrolytic solution in said example as swelling or a giant molecule which carries out humidity Not the thing limited to this but a polyvinyl chloride, polyethylene oxide, Polyethers, such as polypropylene oxide, a polyacrylonitrile, Poly vinylidene fluoride, a polyvinylidene chloride, polymethylmethacrylate, Polymethyl acrylate, polyvinyl alcohol, the poly methacrylonitrile, It is independent, or polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polybutadiene, polystyrene, polyisoprenes, or these derivatives may be mixed and used. Moreover, the macromolecule to which copolymerization of the various monomers which constitute the above-mentioned polymer was carried out may be used.

[0023] Moreover, in said example, as the electrolytic solution made to contain in a macromolecule, although the mixed solution of EC and DEC is used Not the thing limited to this but ethylene carbonate, propylene carbonate, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, gamma - Butyrolactone, A sulfolane, dimethyl sulfoxide, an acetonitrile, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethylacetamide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dioxolane, and methyl acetate, or such mixture may be used.

[0024] Furthermore, it is LiPF₆ as lithium salt which the electrolytic solution is made to contain in said example. Although it is used, lithium salt, such as LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiSCN, LiI, LiCF₃ SO₃, LiCl, LiBr, LiCF₃ CO₂, and Li(CF₃ SO₂)₂ N, or such mixture may be used.

[0025] Furthermore, it sets in said example and is LiCoO₂ as positive active material. ***** is not limited to this. Besides this, the multiple oxide and the oxide which has a tunnel-like hole expressed with an empirical formula Li_x MO₂ or Li_y M₂O₄ (however, M transition metals, 0<=x<=1, 0<=y<=2), and the metal chalcogen ghost of the layer structure can be used as an inorganic compound. as the example -- LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, Li₂ Mn₂O₄, MnO₂, FeO₂, V₂ O₅, and V₆ -- O₁₃, TiO₂, and TiS₂ etc. -- it is mentioned. Moreover, as an organic compound, conductive polymers, such as the poly aniline, etc. are mentioned, for example. Furthermore, an inorganic compound and an organic compound may not be

asked, but the various above-mentioned active materials may be mixed and used.

[0026] Furthermore, in said example, although graphite is used as a negative-electrode active material. In addition, the alloy of aluminum, Si, Pb, Sn, Zn, Cd, etc. and a lithium, LiFe 203 etc. -- a transition-metals multiple oxide, WO₂, and MoO₂ etc. -- the lithium nitride (Li₃N) of carbonaceous ingredients, such as transition-metals oxide, graphite, and carbon, Li₅, etc., metal lithium foils, or such mixture may be used.

[0027] Furthermore, in said example, although EVA, polyethylene oxide, and PVdF are used as adhesives, reactant acrylic resin, amino resin, phenol resin, an epoxy resin, etc. may be used.

[0028] In this invention, by covering a part or the whole of an interface of a positive electrode and a negative electrode, and an electrolyte by the porosity lithium ion conductive polymer, since it was a high-tension cell, the oxidation and reduction of the organic electrolytic solution by the positive electrode and negative electrode which pose a problem were able to be decreased, and the charge neglect property has been improved. Also in this case, although the lithium ion conductive polymer was porosity therefore, the charge and discharge in high rate became possible.

[0029]

[Effect of the Invention] As stated above, even if a positive electrode and/or a negative electrode, and a polyelectrolyte repeat charge and discharge by having pasted up with adhesives in the cell by this invention, contact of the interface of a positive electrode or a negative electrode, and a polyelectrolyte can be maintained, and the charge and discharge in high rate can offer a good nonaqueous electrolyte cell.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the discharge property of the cell (a) of the cell (A) by this invention, (B), (C), and the example 1 of a comparison

[Drawing 2] Drawing showing the cycle property of the cell (a) of the cell (A) by this invention, (B), (C), and the example 1 of a comparison
